

# DE 4115625

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009263360 WPI Acc No: 1992-390771/199248

XRAM Acc No: C92-173356 XRPX Acc No: N92-298025

**Light-stable, weather-resistant thermoplastic compsns. - comprise aromatic polymer, mineral or anthracene oil low in aromatics, and carbon@black**

Patent Assignee: RUETGERSWERKE AG (RUTG )

Inventor: STAEGELICH P; VOLKMANN N

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

## Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 4115625 | A    | 19921119 | DE 4115625  | A    | 19910514 | 199248 B |

Priority Applications (No Type Date): DE 4115625 A 19910514

## Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| DE 4115625 | A    |     | 4  | C08K-013/02 |              |

## Abstract (Basic): DE 4115625 A

Compsns. (I) comprise (A) 99-60% (all pts.wt.) mixt. of (A1) aromatic polymer and (A2) mineral or anthracene oil low in aromatics, where ratio (A1):(A2) = 5-50:95-50; (B) 1-40% carbon black.

(B) pref. comprises 3-15% (I). (I) also contain fillers, stabilisers, adhesion promoters, siccatives or plasticisers.

USE/ADVANTAGE - For protection against corrosion, as casting, filling, or repair compsns., and modifiers for hardenable polymer systems (e.g., epoxide resin, polyurethane, phenolic resin, or polyester systems) (all claimed). (I) resist weathering as do pitch-oil mixts., but have lower content of polyaromatic nuclei cpds. likely to be carcinogenic, addn. of (B) gives protection against light without impairing technical properties.

Dwg.0/0

Title Terms: LIGHT; STABILISED; WEATHER; RESISTANCE; THERMOPLASTIC; COMPOSITION; COMPRISE; AROMATIC; POLYMER; MINERAL; ANTHRACENE; OIL; LOW; AROMATIC; CARBON; BLACK

Derwent Class: A60; H08; Q43

International Patent Class (Main): C08K-013/02

International Patent Class (Additional): C08K-003/04; C08K-005/01;

C08L-025/00; C08L-045/02; C08L-057/02; C09D-005/08; C09D-005/34;

C09K-003/10; E04B-001/66

File Segment: CPI; EngPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 15 625 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 15 625.0  
㉔ Anmeldetag: 14. 5. 91  
㉕ Offenlegungstag: 19. 11. 92

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 K 13/02**  
C 08 K 5/01  
C 08 K 3/04  
C 08 L 57/02  
C 08 L 45/02  
C 08 L 25/00  
C 09 D 5/08  
C 09 D 5/34  
C 09 K 3/10  
E 04 B 1/66  
// C 08 J 3/20, C 08 L  
61:04, 63:00, 67:06,  
75:00, H 01 B 3/42

DE 41 15 625 A 1

㉚ Anmelder:  
Rütgerswerke AG, 6000 Frankfurt, DE

㉚ Erfinder:  
Stäglich, Peter, Dr., 4152 Kempen, DE; Volkmann,  
Norbert, 4173 Kerken, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Thermoplastische Mischungen und ihre Verwendung

⑤7 Die erfindungsgemäßen lichtbeständigen, thermoplastischen Mischungen bestehen aus 99-60 Gew.-% eines Gemisches aus aromatischen Polymeren und aromatenarmen Mineral- oder Anthracenölen im Verhältnis 5-50:95-50 sowie 1 bis 40 Gew.-% Ruß.

DE 41 15 625 A 1

Die Erfindung betrifft witterungsbeständige, im wesentlichen polycyclenfreie, thermoplastische Mischungen.

Es ist bekannt, teerstämmige Pech/Öl-Kombinationen als thermoplastische Bindemittel für viele Anwendungszwecke wie z. B. für Korrosionsschutzmittel von Rohrleitungen, für Vergußmassen, zur Herstellung von Sonderdachpappen und als Modifizierungsmittel für Epoxidharz- oder Polyurethan-Systeme einzusetzen.

Die wesentlichen Vorteile gegenüber dem zu diesen Zwecken ebenfalls eingesetzten Bitumen liegen in der hervorragenden Beständigkeit gegen Witterung, Feuchtigkeit, Bakterien- und Pilzbefall sowie zum Teil auch gegen Mineralöl und Benzin.

Problematisch ist jedoch bei teerstämmigen Pech/Öl-Mischungen, daß sie hohe Mengen an polycyclischen Aromaten, d. h. Verbindungen mit mehr als drei aromatischen Kernen, enthalten, von denen einige cancerogen sind.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, thermoplastische, im wesentlichen polycyclenfreie Mischungen bereitzustellen, die zwar ein ähnlich gutes Eigenschaftsprofil zeigen, wie die Pech/Öl-Mischungen, die insbesondere witterungsbeständig aber toxikologisch unbedenklicher sind.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch thermoplastische Mischungen gemäß der Ansprüche 1 bis 3. Diese Mischungen finden Verwendung als Korrosionsschutzmittel, Vergußmassen, Spachtel- und Reparaturmassen sowie als Modifizierungsmittel oder Extender für härtende Polymersysteme gemäß der Ansprüche 4 bis 7.

Es wurde gefunden, daß sich durch Kombination von aromatischen Kohlenwasserstoffharzen mit aromatenarmen Mineral- oder Anthracenölen Mischungen herstellen lassen, die für einige Anwendungsbereiche (Druckfarbenbindemittel, Gummiprozeßöle etc.) die geeigneten technischen Eigenschaften liefern. Diese Mischungen wurden daher auch für andere Anwendungsgebiete wie z. B. den Korrosionsschutz untersucht. Dabei wurde jedoch festgestellt, daß die entsprechenden Beschichtungen innerhalb kurzer Zeit unter Einwirkung von Licht und Luft versprödeten und ablättern. Zusätze von handelsüblichen Lichtschutzmitteln erbrachten keine nennenswerten Verbesserungen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination der Harz/Mineralölmischungen mit Ruß den erwünschten Lichtschutz bietet, ohne daß die anderen technischen Eigenschaften dadurch vermindert werden.

Einsetzbare aromatische Polymere sind alle Polymerisate von ungesättigten Verbindungen mit einem aromatischen oder quasiaromatischen Grundkörper wie Inden-, Inden-Cumaron, aromatische Kohlenwasserstoff- und Styrolharze oder Harzrückstände aus Crack- oder Synthesereaktionen wie z. B. Rückstände aus Visbreakern oder Ethylen-crackern, aus der Synthese von Styrol, Phenol, Kresol usw., Ethylbenzol oder Dimethylterephthalat.

Bevorzugte aromatische Kohlenwasserstoffharze sind Polymerisate aus polymerisierbaren aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen, die sich in den im Temperaturbereich von 140 bis etwa 220°C siedenden Destillaten aus dem Steinkohlenhochtemperaturteer oder bei der Crackung von Naphtha oder Gasöl sowie bei der Pyrolyse von Crackrückständen finden und die in einer im Bereich von 140 bis 220°C siedenden Fraktion, der

sogenannten Harzölfraktion anreichern. Diese Fraktionen enthalten als ungesättigte aromatische Verbindungen im wesentlichen Inden, Vinyltoluol, Methylinden, Cumaron, Dicyclopentadien, Methylcyclopentadien, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol in einer Konzentration von 50 bis 70% neben nicht reaktiven im Temperaturbereich von 140 bis 220°C siedenden Destillaten aus Steinkohlenteer.

Diese Polymere sind im wesentlichen frei von polycyclischen, aromatischen Verbindungen.

Als Mineralöl dient bevorzugt ein Destillationsschnitt im Siedebereich von etwa 200 bis 600°C, der in der Regel einen Aromatengehalt von 0 bis 30% (DIN 51378), eine Dichte bei 20°C von etwa 0,8 bis 1,2 g/m<sup>3</sup> und einen Flammpunkt von über 60°C aufweist. Die Aromaten sind nicht polycyclische Aromaten, meist substituierte einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe oder Naphthene oder aromatische Heterocyklen.

Polymer und Mineral- und/oder Anthracenöl können je nach Anwendungsbereich und gewünschter Viskosität in einem weiten Bereich miteinander kombiniert werden. Die Mengenverhältnisse liegen üblicherweise im Bereich von 5 bis 50 Gewichtsteilen Polymer zu 50 bis 95 Gewichtsteilen Mineralöl.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten darüberhinaus 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% eines Rußes. Die Art des Rußes ist für das Verhalten der Massen nicht von Bedeutung. Aus Gründen der einfachen Verarbeitbarkeit werden Flammruß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden hergestellt, indem entweder die Polymer- oder Mineralölkomponekte im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 80°C miteinander vorgemischt und danach mit Ruß vermischt werden, oder daß in einem Arbeitsgang in gängigen Mischmaschinen wie z. B. Planetenmischern, Knetern, Dissolvern oder Turbulent-Schnellmischern alle drei Komponenten miteinander vermischt und homogenisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können weitere Bestandteile wie Füllstoffe, Stabilisierungsmittel, Adhäsionsverbesserer, Sikkative oder Weichmacher enthalten.

Die Mischungen sind je nach Polymer- und Rußgehalt hochviskose bis zähplastische, schwarze Massen, mit hoher Klebkraft, die beim Stehen an der Luft klebfrei werden und langsam erhärtet, die aber, auch nach extremer Bewitterung und UV-Bestrahlung nicht verspröden. Sie sind gegen Feuchtigkeit, Bakterien und Pilze beständig und widerstehen weitgehend Lösemitteln, insbesondere Mineralöl und Benzin. Andererseits sind sie nahezu frei von polycyclischen Aromaten und somit als toxikologisch unbedenklich anzusehen.

Diese Mittel eignen sich hervorragend in folgenden Anwendungsgebieten:

als Korrosionsschutzmittel insbesondere für den Korrosionsschutz von Rohrleitungen, als Vergußmassen sowohl im Bausektor als auch als Kabelvergußmassen, als Spachtel- und Reparaturmassen insbesondere im Bausektor und bei Beschichtungen sowie als Modifizierungsmittel und Extender für härtende Polymersysteme wie Epoxidharz-, Polyurethan-, Phenolharz- oder Polyester-Systeme.

Die folgenden Beispiele zeigen erfindungsgemäße Rezepturen für die jeweiligen Anwendungsgebiete. Die entsprechenden Mischungen werden jeweils durch 10 minütiges Vermischen der Komponenten in einem Planetenmischer hergestellt.

Alle Prozentangaben sind Angaben in Gewichtsprozenten, soweit nicht anders angegeben.

Einzelne Mischungsbestandteile sind, sofern sie nicht durch die chemische Bezeichnung definiert sind, im folgenden charakterisiert:

#### Rauxolit FF 100:

Gemisch niedermolekularer Wärmepolymerisation von monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Kenndaten:

Erweichungspunkt (K. S.): 95 bis 105°C

Anthracen-Unlösliches: < 1%

Toluol-Unlösliches: 1 bis 2%

Verkokungsrückstand nach Conradson: 39 bis 43%

Flammpunkt: 170°C

Siedebeginn: 260°C

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### Anthracenöl:

Anthracenölfraction aus dem Steinkohlenteer

Siedebereich: 220 bis 390°C

gekühlt bis -5°C und filtriert

Gehalt an Benzo[a]pyren: etwa 10 ppm

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### KW-Harz TN B1/135:

Aromatisches, petrostämmiges Kohlenwasserstoffharz

Helligkeit (Barrett): 1

Erweichungsbereich: 130 bis 140°C

Säurezahl: max. 0,1

Verseifungszahl: max. 0,5

Bromzahl: 20 bis 25

Flammpunkt: 250°C

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### Inden-Cumarin-Harz B1/75-A:

mit etwa 10% Phenol modifiziertes Inden-Cumaron-Harz

Erweichungsbereich: 70 bis 80°C

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### Inden-Cumaron-Harz PH3-a15:

flüssiges, mit 10% Phenol modifiziertes Inden-Cumaron-Harz

Viskosität (25°C): 1200—1500 mPa · s

Farbzahl nach Gardner: 14 bis 16

OH-Gehalt: 2,5 bis 2,7

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### Inden-Cumaron-Harz B3/85:

Nicht modifiziertes Inden-Cumaron-Harz

Helligkeit (Barrett): 3

Erweichungsbereich: 80 bis 90°C

Lieferant: VFT GmbH, Duisburg

#### Shellsol®AB:

Kohlenwasserstofflösemittel

Siedebeginn: 185°C

Aromatengehalt: 99 Vol.-%

Flammpunkt: 63°C

Lieferant: Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn/Ts.

#### Essovarsol®50:

Aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einem Aromatengehalt von 22 Vol.-%

Siedebereich: 165 bis 190°C

Flammpunkt: 47°C

Lieferant: Exxon-Chemie, Köln

#### Nytex®-Öl 820:

Harthydriertes, naphthenisches Öl

Kin. Viskosität (20°C): 500 mm²/s

Flammpunkt: 214°C

Lieferant: Nynäs GmbH, Düsseldorf

#### Gravex®-Öl 921:

Harthydriertes, naphthenisches Öl

Kin. Viskosität (20°C): 66 mm²/s

Flammpunkt: 170°C

Lieferant: Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn/Ts.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

(Physikalisch trocknender Anstrich)

|    |                   |       |
|----|-------------------|-------|
|    | Rauxolit 100      | 22,5% |
| 20 | KW-Harz TN B1/135 | 22,5% |
|    | Anthracenöl       | 11,0% |
|    | Flammruß          | 5,0%  |
|    | Shellsol®AB       | 39,0% |

25

##### Beispiel 2

(Physikalisch trocknender Anstrich)

|    |                             |       |
|----|-----------------------------|-------|
| 30 | Rauxolit 100                | 22,0% |
|    | Inden-Cumaron-Harz B1/75-A  | 22,0  |
|    | PH3-a 15-Inden-Cumaron-Harz | 7,0%  |
|    | Anthracenöl                 | 10,0% |
| 35 | Flammruß                    | 5,0%  |
|    | n-Butylacetat               | 34,0% |

40

##### Beispiel 3

(Physikalisch trocknender Anstrich)

|    |                   |       |
|----|-------------------|-------|
|    | KW-Harz TN B1/135 | 45,0% |
|    | Nytex®-Öl 820     | 15,0% |
| 45 | Flammruß          | 5,0%  |
|    | Essovarsol®50     | 35,0% |

50

##### Beispiel 4

(Modifizierungsmittel für EPOXID- oder Vinyl-Systeme)

|    |                             |       |
|----|-----------------------------|-------|
| 55 | Rauxolit 100                | 12,5% |
|    | Inden-Cumaron-Harz B1/75-A  | 12,5% |
|    | PH3-a 15-Inden-Cumaron-Harz | 17,5% |
|    | Anthracenöl                 | 47,5% |
|    | Flammruß                    | 10,0% |

60

65

## 5 Beispiel 5

(Modifizierungsmittel für EPOXID-, 1- und 2-K-PUR  
oder Vinyl-Systeme)

|                          |       |    |
|--------------------------|-------|----|
| Inden-Cumaron-Harz B3/85 | 45,0% | 5  |
| Antracenöl               | 35,0% |    |
| Flammruß                 | 10,0% |    |
| Xylol                    | 10,0% | 10 |

## Beispiel 6

(Modifizierungsmittel für EPOXID- oder  
2-K-PUR-Systeme)

|                            |       |    |
|----------------------------|-------|----|
| Inden-Cumaron-Harz B1/75-A | 30,0% |    |
| PH3-a15-Inden-Cumaron-Harz | 30,0% |    |
| Diisopropylnaphthalin      | 30,0% | 20 |
| Flammruß                   | 10,0% |    |

## Beispiel 7

(Heißvergußmasse, hart)

|                   |       |    |
|-------------------|-------|----|
| KW-Harz TN B1/145 | 70,0% |    |
| Gravex®-Öl 933    | 22,0% |    |
| Flammruß          | 8,0%  | 30 |

## Beispiel 8

(Heißvergußmasse, weich)

|                   |       |    |
|-------------------|-------|----|
| KW-Harz TN B1/125 | 51,0% |    |
| Gravex®-Öl 921    | 40,0% |    |
| Flammruß          | 9,0%  | 40 |

## Patentansprüche

1. Lichtbeständige, thermoplastische Mischungen bestehend aus 99–60 Gew.-% eines Gemisches aus aromatischen Polymeren und aromatenarmen Mineral- oder Anthracenölen im Verhältnis 5–50:95–50 sowie 1 bis 40 Gew.-% Ruß. 45
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußanteil 3 bis 15 Gew.-% beträgt. 50
3. Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe, Stabilisierungsmittel, Adhäsionsverbesserer, Sikkative oder Weichmacher enthalten. 55
4. Verwendung der Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Korrosionsschutzmittel.
5. Verwendung der Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Vergußmassen.
6. Verwendung der Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Spachtel- und Reparaturmassen. 60
7. Verwendung der Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Modifizierungsmittel für härtende Polymersysteme. 65